

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03255072 A

(43) Date of publication of application: 13.11.1991

(51) Int. Cl. C07D213/36

C07D213/61, C07D231/12, C07D233/64, C07D237/08, C07D237/12,
 C07D239/26, C07D241/12, C07D241/16, C07D261/08, C07D261/10,
 C07D263/32, C07D263/34, C07D277/28, C07D277/32, C07D307/52

(21) Application number: 02139876

(22) Date of filing: 31.05.1990

(30) Priority: 11.01.1990 JP 02 3855

(71) Applicant: NIPPON SODA CO LTD

(72) Inventor: ISHIMITSU KEIICHI

SUZUKI JUNJI

OISHI HARUHITO

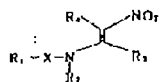
YAMADA TOMIO

HATANO RENPEI

TAKAKUSA NOBUO

(54) NITROETHYLENE DERIVATIVE, ITS PRODUCTION AND INSECTICIDE

(57) Abstract:

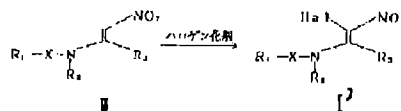


NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [R_1 is substituted heterocyclic ring; X is alkylene, hetero-atom or single bond; R_2 is H, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, etc.; R_3 is alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, etc.; R_4 is halogen or SR_{13} (R_{13} is alkyl, alkenyl, etc.)].

EXAMPLE: 1-Chloro-2-(N-methyl-N-2-chloropyridin-5-ylmethylamino)-2-methylamino-1-nitroethylene.

USE: An insecticide.

PREPARATION: A compound expressed by formula II is allowed to react with a halogenating agent (e.g. N-chlorosuccinimide or N-bromosuccinimide) to afford the objective compound expressed by formula I' (Hal is halogen).



COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平3-255072

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月13日

C 07 D 213/36
213/81
231/12

7019-4C
7019-4C
8213-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 15 頁)

⑭ 発明の名称 ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び殺虫剤

⑮ 特 願 平2-139876

⑯ 出 願 平2(1990)5月31日

優先権主張 ⑰ 平2(1990)1月11日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平2-3855

⑳ 発 明 者 石 光 圭 一 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉑ 発 明 者 鈴 木 順 次 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉒ 発 明 者 大 石 治 仁 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉓ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉔ 代 理 人 弁護士 横山 吉美 外1名

最終頁に続く

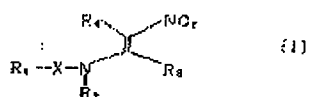
明 細 書

1. 発明の名称

ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び殺虫剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(1)



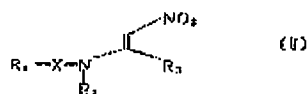
〔式中、R₁は置換ヘテロ環基、Xは置換されていてもよいアルキレン基、ヘテロ原子又は置換基を、R₂は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基、-Y-R₃、又は-N< $\begin{array}{c} R_6 \\ R_7 \end{array}$ (ここでYはO、S(O)、 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 、-CO₂-を、ZはH、I、

2を、R₈は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、R₉、R₇は同一又は相異って、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を示す。〕を承し、更にXとR₁は一緒になって、さらにヘテロ原子を含有又は含みずして環を形成してもよい。

R₂は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基、又は-N< $\begin{array}{c} R_6 \\ R_7 \end{array}$ (ここでR₆は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、R₇は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基、-Z-R₈、又は-N< $\begin{array}{c} R_6 \\ R_7 \end{array}$ を、ZはO、S(O)m、 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 、または-CO₂-を、mは0、

1、2を、 R_{10} は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、 R_{11} 、 R_{12} は同一又は相違って、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基を、更に R_{11} 、 R_{12} は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして環を形成してもよい。 R_4 はハロゲン又は $-SR_{13}$ （ここで R_{13} は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又はアリール基を示す。）を示す。）で表わされる化合物。

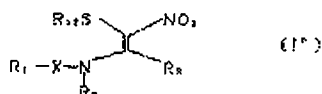
(2) 一般式 (II)



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物と、ハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式

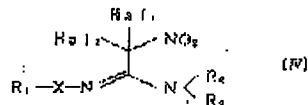
- 3 -

(1')

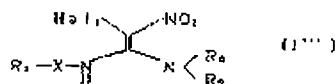


（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_{11} 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物の製造方法。

(4) 一般式 (IV)

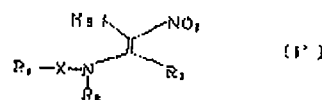


（式中、 Hal_1 、 Hal_2 は同一又は相違ったハロゲンを示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物と $\text{N} \equiv \text{R}_4$ とを反応させることを特徴とする一般式 (1'')



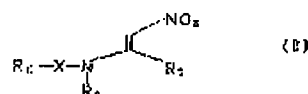
（式中、 Hal_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは

(1')

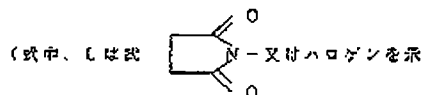
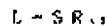


（式中、 Hal_1 はハロゲンを示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物の製造方法。

(3) 一般式 (II)



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物と一般式 (III)

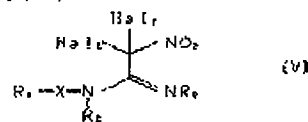


し、 R_{13} は前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式

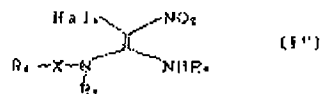
- 4 -

前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物の製造方法。

(5) 一般式 (V)

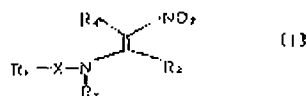


（式中、 Hal_1 、 Hal_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物と $\text{N} \equiv \text{R}_4$ とを反応させることを特徴とする一般式 (1'')



（式中、 Hal_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物の製造方法。

(6) 一般式 (I)



- 5 -

- 574 -

- 6 -

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 H 、及び X は前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の1種又は2種以上を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤に関する。

(従来の技術)

多年にわたる殺虫剤の研究開発によって多くの薬剤、例えばパラチオン、マラチオン等の有機リン系殺虫剤、カルバリル、メソミル等のカーバメイト系殺虫剤などが開発され実用化されて来た。これら殺虫剤が農薬の生産向上に果たした役割は極めて大きいが近年、これらの殺虫剤の中には残留、蓄積環境汚染等の問題から使用が規制されたり、使用制限の結果として抵抗性害虫を発生せしめたものが出て来ている。従って、これら抵抗性害虫

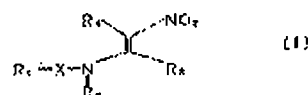
をはじめ各種害虫に卓越した殺虫特性を有し、安全に使用できる新規薬剤の開発が要望されている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は工業的に有利に合成でき効果が高く安全に使用できる薬剤を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、一般式(1)



(式中、 R_1 、 R_2 は置換ヘテロ環を、 X は置換されていてもよいアルキレン基、ヘテロ原子又は連結基を、 R_3 は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基、 $-Y-R_3$ 、又は $-N \begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$ (ここで Y は O 、 $S(O)$ 、 $2-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ を、 m は 0 、 1 、 2 を、 R_3 は水素、置換されていてもよいアルキ

- 7 -

ル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、 R_1 、 R_2 は同一又は相異なって、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を示す。)を示し、更に X と R_3 は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして環を形成してもよい。

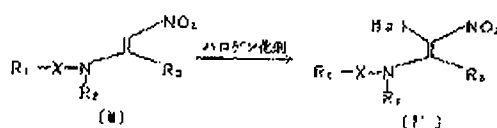
R_1 は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基、もしくは $-N \begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$ (ここで R_1 は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、 R_2 は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基、 R_3 は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基、 $-Z-R_3$ 、又は $-N \begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$ を、 2 は O 、 $S(O)$ 、 m 、 $-C(=O)-$ 、または $-C(=O)-$ を、 m は 0 、 1 、 2 を、 R_3 は水素、置換されていてもよいア

- 8 -

ルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、 R_1 、 R_2 は同一又は相異なって、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基を、更に R_1 、 R_2 は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして環を形成してもよい。 R_1 はハロゲン又は $-S R_3$ (ここで R_3 は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基又はアリール基を示す。)を示す)で表わされる化合物、その製造方法及び該化合物を含有する殺虫剤である。

本発明化合物の製造は、次のようにして行われる。

(1) R_1 がハロゲンのとき：



上式中H a lはハロゲンを示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは前記と同じ意味を示す。

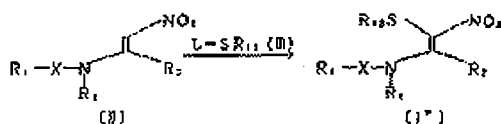
反応はクロロホルム、ジクロロエタン、四塩化炭素等の不活性有機溶媒中、室温ないし、加熱下で行われる。反応開始剤としてベンゾイルパーオキサイド(BPO)などを使用してもよい。

ハロゲン化剤としては、H a lが酸素原子、酸素原子のときはそれぞれ、N-クロロサクシノイミド(NCS)、N-ブromoサクシノイミド(NBS)が、H a lがフッ素原子のときは式



で表わされるN-フッロ-2,4,6-トリメチルピリジニウムトリフレート(以下F化剤とかく)等が使用できる。

(2) R_3 が水素のとき:



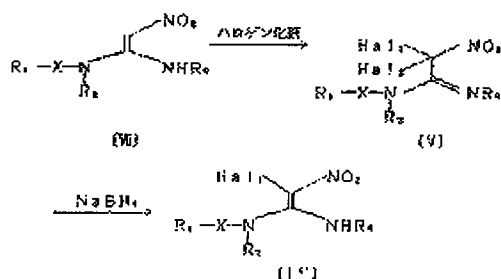
- 11 -

上式中、H a l₁、H a l₂は同一又は相異なるハロゲンを示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及びXは前記と同じ意味を示す。

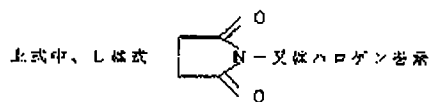
一般式(IV)から一般式(IV')の製造はハロゲン化剤を2モル以上使用し、(2)と同様の反応条件で行われる。H a l₁、H a l₂に異なるハロゲン原子を入れる場合にはNCS、NBS、F化剤等を適宜組み合わせて、二段階で反応を行うことにより製造される。

一般式(IV)から一般式(IV')の反応は、不活性有機溶媒好ましくはメタノール、エタノール等のアルコール類中室温ないし加熱下で行われる。

(3) R_3 が水素のとき:



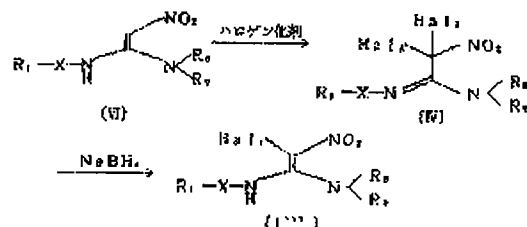
- 12 -



上式中、Lは式

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{X} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$
 又はハロゲンを示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及びXは前記と同じ意味を示す。反応はクロロホルム、ジクロロエタン、四塩化炭素等の不活性有機溶媒中、室温ないし、加熱下で行われる。必要により触媒としてあるいは解離剤としてトリエチルアミン、ピリジン等を使用する。

(3) R_3 が水素のとき:



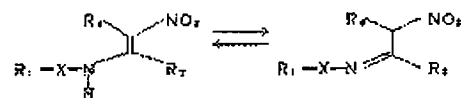
- 12 -

上式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、H a l₁、H a l₂及びXは前記と同じ意味を示す。

一般式(IV)から一般式(V)の製造及び一般式(V)から一般式(I''')の製造は同の場合と同様である。

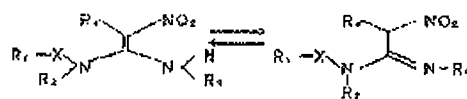
反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。本発明化合物の構造は、IR、NMR、MASS等から決定した。

本発明化合物で、 R_3 が水素のとき、



で表わされる互変異性体が存在する。

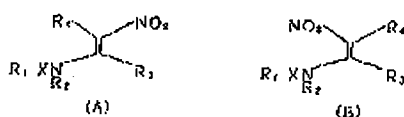
又、 R_3 が-N<R₄で R_4 が水素のとき、



- 14 -

のような互変異性体が存在しうる。

又、下に示した構造(A)(B)の異性体も存在しうるが、元素分析の測定条件によりその存在比率が異なる。

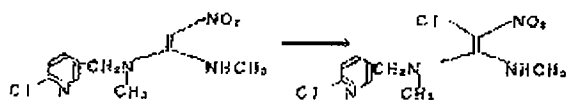


〔実施例-化合物〕

次に実施例を挙げて本発明化合物を更に詳細に説明する。

実施例1

1-クロロ-2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン(化合物番号48)：



- 15 -

2-(2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン 0.96g をクロロホルム 30 ml に溶解させ、N-クロロサクシノイミド 1.25 g を加え室温で 1 時間撹拌させる。反応終了後、水洗、硫酸マグネシウム乾燥後、溶媒を留去することにより結晶物質(D)を得た。得られた結晶化合物(D)をさらに 50 ml のメタノールに溶解させ、ソブラムボロハイドライト 0.6 g を加え、室温で 20 分撹拌させた。反応終了後少量の水で分液後溶媒を減圧留去し、得られたオイル状物質をカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより目的物 0.96 g を得た。m. p. 117-118℃。

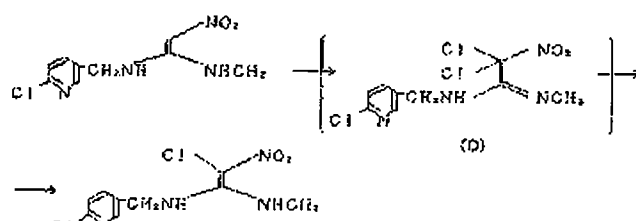
実施例3

1-(2-メチルフェニルチオ)-2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン(化合物番号237)：

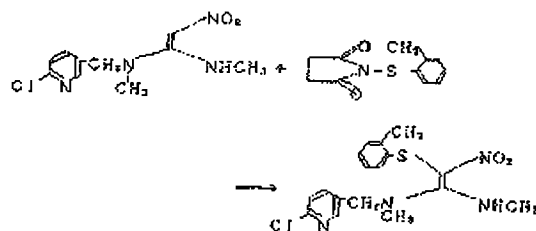
2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン 2.6 g をクロロホルム 30 ml に溶解させ、N-クロロサクシノイミド 1.4 g を加え室温で 1 時間撹拌させる。反応終了後不溶物を濾過し、クロロホルムを留去すると結晶物質が得られた。この結晶物質をアセトニトリルで再結することにより目的物 2.6 g を得た。m. p. 106.5-111.5℃。

実施例2

1-クロロ-2-(2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン(化合物番号1)：



- 16 -



塩化エチレン 20 ml 中に 2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン 1.3 g、N-2-メチルフェニルチオサクシノイミド 1.25 g、トリエチルアミン 1 ml を加え 8 時間撹拌させた。反応終了後、溶媒を留去し、得られたオイル状物質をカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより目的物 0.8 g を得た。m. p. 60-63℃。

上記実施例を含めて、本発明の代表化合物を添付図に示した。

第 1 表

化合物番号	構造式					物理常数 [] m.p. °C
	R ¹	X	R ₂	R ₃	R ₄	
1		Cl ₂	H	HCOCH ₃	Cl	(17-18)
2	"	"	"	NHCH ₃	"	
3	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	"	
4	"	"	"	NHCH ₂ C≡CH	"	
5	"	"	"	NHCH ₂	"	
6	"	"	"	NH	"	
7	"	"	"	NH	"	
8	"	"	"	NHCH(CH ₃) ₂	"	

- 19 -

20		-CH ₂ -	H	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	
21	"	"	"	NHCH ₂	"	
22	"	"	"	NHCH ₂	"	
23	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂	"	
24	"	"	"	NH	"	
25	"	"	"	NH	"	
26	"	"	"	NHCH ₃	Br	
27	"	"	"	NHCH ₂ CH ₃	"	
28	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	
29	"	"	"	NHCH ₂ C≡CH	"	
30	"	"	"	NHCH ₂	"	





- 21 -

9		Cl ₂	H	NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	
10	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	
11	"	"	"	N	"	
12	"	"	"	N	"	
13	"	"	"	N	"	
14	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂	"	
15	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂	"	
16	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	
17	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	
18	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	
19	"	CH ₃	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	






- 20 -

31		-CH ₂ -	H	N	Cl	
32	"	"	"	N	"	
33	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂	"	
34	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂	"	
35	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	
36	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂	"	
37	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂	"	
38	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂	"	
39	"	"	"	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	"	
40	"	"	"	NHCH ₂ C≡CH	"	
41	"	"	"	NHCH ₂	"	




- 22 -

42		-H ₂ -	II	-H ₂ - 	F	
43	"	"	"	-H ₂ - 	"	
44	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
45	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
46	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·CH ₃ CO ₂ CH ₃	"	
47	"	"	"	NIH ₂ - 	"	
48	"	"	CH ₃ -	NI(ClO ₄) ₂	Cl	(100.5-111.5)
49	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
50	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	"	
51	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·(n)	"	
52	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·(k)	"	




- 23 -

53		-Cl ₂ -	CH ₃ -	-N ₂ - 	Cl	
54	"	"	"	NI ₂ - 	"	
55	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	Br	
56	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
57	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	"	
58	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·(n)	"	
59	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·(k)	"	
60	"	"	"	-N ₂ - 	"	
61	"	"	"	NI ₂ - 	"	
62	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	P	
63	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	


- 24 -

64		-Cl ₂ -	CH ₃ -	NI(ClO ₄) ₂	P	
65	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·(k)	"	
66	"	"	"	NI ₂ - 	"	
67	"	"	C ₆ H ₅ -	NI(ClO ₄) ₂	Cl	
68	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
69	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	"	
70	"	"	-Gal ₂ -(1)	NI(ClO ₄) ₂	"	
71	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
72	"	"	"	NI ₂ - 	"	
73	"	"	CH ₃ CH=CH-	NI(ClO ₄) ₂	"	
74	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	


- 25 -

75		-Cl ₂ -	CH ₃ CO-CH ₂ -	NI(ClO ₄) ₂	Cl	
76	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
77	"	"	CH ₃ - 	NI(ClO ₄) ₂	"	
78	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
79	"	"		NI(ClO ₄) ₂	"	
80	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
81	"	"	COOCH ₃ -	NI(ClO ₄) ₂	"	
82	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
83	"	"	SO ₂ CH ₃ -	NI(ClO ₄) ₂	"	
84	"	"	"	NI(ClO ₄) ₂	"	
85	"	"	II	NI(ClO ₄) ₂	"	




- 26 -

86		—	II	NiCl_2Li	Cl	
87	"	"	"	$\text{NiCl}_2(\text{CH}_3)_2$	"	
88	"	"	"	$\text{NiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	
89	"	"	"	$\text{NiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	
90	"	"	"	$\text{NiCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	
91	"	"	"	$\text{NiCl}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	"	
92	"	"	"	NiCl_2	Br	
93	"	"	"	$\text{NiCl}_2\text{PPh}_3$	"	
94	"	"	"	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	
95	"	"	"	NiCl_2	P	
96	"	"	"	$\text{NiCl}_2\text{PPh}_3$	"	







- 27 -

97		—	II	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	P	
98	"	$-\text{CH}_2-$	"	C_6H_5	Cl	
99	"	"	"	C_6H_5	"	(111~113)
100	"	"	"	$(\text{CH}_3\text{CO})_2$	"	
101	"	"	"	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$	"	
102	"	"	"	CH_2Cl	"	
103	"	"	"	Cl_2	Br	
104	"	"	"	C_6H_5	"	
105	"	"	"	$(\text{CH}_3\text{CO})_2$	"	
106	"	"	"	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$	"	
107	"	"	"	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$	"	







- 28 -

108		$-\text{CH}_2-$	II	C_6H_5	P	
109	"	"	"	C_6H_5	"	
110	"	"	"	$\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2$	"	
111	"	"	"	CH_3	Cl	
112	"	"	"	C_6H_5	"	
113	"	"	"	C_6H_5	"	
114	"	"	"	C_6H_5	"	
115	"	"	"	$\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2$	"	
116		"	II	NiCl_2	"	
117	"	"	"	CH_3	"	
118		"	"	"	"	








- 29 -

119		$-\text{CH}_2-$	C_6H_5	NiCl_2	Cl	
120		"	"	"	"	
121	"	"	"	CH_2	"	
122		"	II	"	"	
123	"	"	"	CH_2	"	
124		"	"	"	"	
125	"	"	"	CH_2	"	
126		"	II	"	"	
127	"	"	"	CH_2	"	
128		"	II	"	"	
129	"	"	"	CH_2	"	







- 30 -

130		-CH ₂ -	II	NaCH ₃	Cl	
131	"	"	CH ₃	"	"	
132		"	II	"	"	
133	"	"	CH ₃	"	"	
134		"	H	"	"	
135	"	"	CH ₃	"	"	
136		"	N	"	"	
137	"	"	CH ₃	"	"	
138		"	II	"	"	
139	"	"	CH ₃	"	"	
140		"	II	"	"	







- 31 -

141		-CH ₂ -	CH ₃	NaCH ₃	Cl	
142		"	II	"	"	
143	"	"	CH ₃	"	"	
144		"	II	"	"	
145	"	"	CH ₃	"	"	
146		"	H	"	"	
147	"	"	CH ₃	"	"	
148		"	H	"	"	
149	"	"	CH ₃	"	"	
150		CH ₃	II	"	"	
151		"	"	"	"	







- 32 -

152		CH ₃	H	NaCH ₃	Cl	
153	"	"	CH ₃	"	"	
154		"	II	"	"	
155	"	"	CH ₃	"	"	
156		"	II	"	"	
157	"	"	CH ₃	"	"	
158		"	H	"	"	(56 - 57)
159	"	"	CH ₃	"	"	
160		"	II	"	"	
161	"	"	CH ₃	"	"	
162		"	II	"	"	







- 33 -

163		CH ₃	CH ₃	NaCH ₃	Cl	
164		"	II	"	"	
165	"	"	CH ₃	"	"	
166		"	II	"	"	
167	"	"	CH ₃	"	"	
168		-CH ₂ -	II	"	"	
169	"	"	CH ₃	"	"	
170		"	II	"	"	
171	"	"	CH ₃	"	"	
172		"	II	CH ₃	"	
173	"	"	CH ₃	"	"	


- 34 -

174		$\cdot\text{Cl}_2\cdot$	II	Cl_2	Cl	
175	"	"	CH_2	"	"	
176		"	II	"	"	
177	"	"	CH_2	"	"	
178		"	II	"	"	
179	"	"	CH_2	"	"	
180		"	II	"	"	
181	"	"	CH_2	"	"	
182		"	II	"	"	
183		"	II	FeCl_3	"	
184	"	"	CH_2	"	"	



- 35 -

185		$\cdot\text{Cl}_2\cdot$	II	FeCl_3	NO_2	
186	"	"	CH_2	"	"	
187		"	II	"	"	
188	"	"	CH_2	"	"	
189		"	II	"	"	
190	"	"	CH_2	"	"	
191		"	II	"	"	
192	"	"	CH_2	"	"	
193		"	II	"	"	
194	"	"	CH_2	"	"	
195		"	II	"	"	










- 36 -

195		$\cdot\text{Cl}_2\cdot$	II	NiCl_2	Cl	
197	"	"	"	$\text{NiCl}_2(\text{CH}_3)_2$	"	
198	"	"	"	NiCl_2	"	
199	"	"	"	$\text{NiCl}_2(\text{CH}_3)_2$	"	
200	"	"	"	NiCl_2	"	
201	"	"	"	NiCl_2	"	
202	"	"	"	$\text{NiCl}_2(\text{CH}_3)_2$	"	
203	"	"	CH_2	NiCl_2	"	
204	"	"	"	NiCl_2	"	
205	"	"	"	$\text{NiCl}_2(\text{CH}_3)_2$	"	
206	"	"	II	NiCl_2	Br	










- 37 -

207		$\cdot\text{Cl}_2\cdot$	II	NiCl_2	Br	
208	"	"	"	NiCl_2	P	
209	"	"	"	NiCl_2	"	
210		$\cdot\text{Cl}_2\cdot$	II	NiCl_2	$\cdot\text{SCl}_2$	
211	"	"	"	"	$\cdot\text{SCl}_2$	
212	"	"	"	"	$\cdot\text{SCl}_2(\text{CH}_3)_2$	
213	"	"	"	"	$\cdot\text{SCl}_2(\text{CH}_3)_2$	
214	"	"	"	"	$\text{SCl}_2(\text{CH}_3)_2$	
215	"	"	"	"	$\text{SCl}_2(\text{CH}_3)_2$	
216	"	"	"	"	$\text{SCl}_2(\text{CH}_3)_2$	
217	"	"	"	"	$\text{SCl}_2(\text{CH}_3)_2$	








- 38 -

218		-Cl ₂ -	II	H ₂ CH ₃		(145-147)
219	"	"	"	"		
220	"	"	"	"		
221	"	"	"	"		
222	"	"	"	"		
223	"	"	"	"		
224	"	"	"	"		
225	"	"	"	"		
226	"	CH ₂	CH ₃	"	SCN ₂	
227	"	"	"	"	SC ₂ H ₅	
228	"	"	"	"	SCN(CH ₃) ₂	










- 39 -

229		CH ₂	CH ₃	HNCH ₃	SC ₂ H ₅ (1)	(145-147)
230	"	"	"	"	SCN ₂ CH=CH ₂	
231	"	"	"	"	SCN ₂ =CH	
232	"	"	"	"		
233	"	"	"	"		
234	"	"	"	"		
235	"	"	"	"		
236	"	"	"	"		
237	"	"	"	"		(60-63)
238	"	"	"	"		
239	"	"	"	"		

- 40 -

240		CH ₂	C ₆ H ₅	HNCH ₃	SCN ₂	
241	"	"	"	"	SC ₂ H ₅	
242	"	"	"	"		
243	"	"	"	"		
244		-CH ₂ -	II	"	-SCN ₂	
245	"	"	"	"	-SC ₂ H ₅	
246	"	"	"	"		
247	"	"	"	"		
248	"	"	"	"		
249	"	"	CH ₃	"	-SCN ₂	
250	"	"	"	"	SCN ₂	

- 41 -

251		-CH ₂ -	CH ₃	HNCH ₃		
252	"	"	"	"		
253	"	"	"	"		
254		"	II	"	SCN ₂	
255	"	"	"	"	SC ₂ H ₅	
256	"	"	"	"		
257	"	"	"	"		
258	"	"	CH ₃	"	SCN ₂	
259	"	"	"	"		
260		"	II	"	SCN ₂	
261	"	"	"	"	SC ₂ H ₅	

- 42 -

262		$\cdot \text{Cl}_2$	II	MgCl_2	$\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	
263	"	"	"	"	$\text{SO}_2\text{Et}_2(\text{I})$	
264	"	"	"	"	$\text{SOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
265	"	"	"	"	$\text{SOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	
266	"	"	"	"		
267	"	"	"	"		
268	"	"	"	"		
269	"	"	"	"		
270	"	"	CH_2	"	SOCl_2	
271	"	"	"	"	SO_2H_2	
272	"	"	"	"	$\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	

273		$\cdot \text{Cl}_2$	CH_2	HNO_2	$\text{SO}_2\text{H}_2(\text{I})$	
274	"	"	"	"	$\text{SOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
275	"	"	"	"	$\text{SOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	
276	"	"	"	"		
277	"	"	"	"		

- 43 -

本発明化合物はロトウムシ、コナガ、アブラムシ、ツマゲロヨコバイ、トビイロウンカなど、各種の害虫に高い殺虫活性を示す。又、近年コナガ、ウンカ、ヨコバイ、アブラムシ等多くの害虫において有機リン剤、カーバメイト剤に対する抵抗性が発達し、それら薬剤の効力不足問題を呈しており、抵抗性系統の害虫にも有効な薬剤が求められている。本発明化合物は堅受性系統のみならず、有機リン剤、カーバメイト剤抵抗性系統の害虫にも優れた殺虫効果を有する薬剤である。

〔課題を解決するための手段～殺虫剤〕

本発明の殺虫剤は、一般式〔I〕で表わされる化合物を有効成分として含有するものであり、有効成分化合物を純品のままでも使用できるが、通常、一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、水溶剤、粉剤、乳剤、粒剤、フロアブル等の形態で利用される。添加剤及び担体としては、潤滑剤を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、燐灰石、石膏、タルク、ベントナイト、クレー等の鉱物性微粉末、安息香酸ソーダ、

尿素、芒硝等の有機および無機化合物が使用される。

液体の剤型を目的とする場合は、植物油、鉱物油、ケロシン、キシレンおよびソルベントナフサ等の石油留分、シクロヘキサリン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トリクロロエチレン、メチルイソブチルケトン、水等を溶剤として使用する。これらの剤型において、均一なかつ安定な懸濁をとるために必要ならば界面活性剤を添加することもできる。このようにして得られた水懸剤、乳剤、水溶液、フロアブル剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、播種、散播はそのまま、液体に散布する方法で利用される。

なお、本発明化合物は単独でも十分有効であることはいうまでもないが、各種の殺虫剤、殺ダニ剤及び殺菌剤と混合して使用することもできる。

本発明化合物と混合して使用できる殺ダニ剤や殺虫剤の代表例を以下に示す。

殺ダニ剤（殺菌剤）：

クロルベンジレート、クロルプロピレート、ア

ロクロノール、フェニプロレート、ジコホル、ジノブトン、ビナバクリル、クロルフェナジン、アミドラズ、B P P S、P R P S、ベンゾメート、ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタズ、ポリナクタン、キノメチオネート、チオキノックス、C P C B S、テトラジソン、カサライド、アベルメクタン、多硫化炭素、クロフェンダジン、フルベソニン、フルフェノクスロン、チオフェネートメチル、ペニミル、チラム、I B P、E D D P、ワサライド、プロベナゾール、イソプロチオラン、T P N、キャプタン、ポリオキシン、ブラストサイジン S、カスガマイシン、バリグマイシン、トリシクラゾール、ピロキロン、フェナジンオキシド、メブロンル、ウルトラニル、ペンシタロン、イプロジオン、ヒノキサゾール、メタラキシル、トリフルミゾール、ジクロメジン、タクロフタラム。

殺菌剤及びカーバマイト系殺虫剤（殺ダニ剤）：

フエンチオン、フエントロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、E S F、バミドチオン、フ

メントエート、ジメトエート、ホルモチオン、ワラソン、ジブテレックス、チオメトン、ホスメット、メチジン、ジクロルホス、アセフュート、E P B P、ジアリホル、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、アルディカーブ、アロホキシニール、メシミル、B P M C、

ビレスロイド系殺虫剤（殺ダニ剤）：

パーメスリン、チイパーメスリン、チオメスリン、フェンバレーイト、フェンプロバスリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメスリン、バルスリン、ジメスリン、プロバスリン、ピフェンスリン、プロスリン、フルバリネート、シフルスリン、シハロスリン、フルシリネート、エトフェンプロックス、シクロプロトリン、トラロメトリン、

ベンゾイルウレアフェニル系及びその他の殺虫剤：

ディフルベンズロン、クロルフルアズロン、トリフルムロン、ラフルベンズロン、プロプロフェジン、擬琥珀。

（実施例一殺虫剤）

～ 4 7 ~

次の製剤の実施例を示すが、添加する液体、界面活性剤等はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 4 乳 剤

本発明化合物	10部
アルキルフェニルポリオキシエチレン	5部
ジメチルホルムアミド	50部
キシレン	35部

以上を混合溶解し、使用に際し水で希釈して乳剤液として散布する。

実施例 5 水懸濁

本発明化合物	20部
高級アルコール硫酸エステル	5部
珪藻土	70部
ホワイトカーボン	5部

以上を混合して薬粉に粉碎し、使用に際し水で希釈して懸濁液として散布する。

実施例 6 粉 剤

本発明化合物	5部
タルク	94.7部

～ 4 8 ~

シリカ 93部

以上を混合粉碎し、使用に際してはそのまま散布する。

実施例 7 粒 剤

本発明化合物	5部
クレー	23部
ペントナイト	20部
ジブチルスルホサキシネート	

ナトリウム塩 1部

リン酸ナトリウム 1部

以上を造粒し、使用に際してはそのまま施用する。

（発明の効果）

試験例 1 ワタアブラムシに対する効力

2寸鉢に播種した苧蓼後10日を経過したキュウリにワタアブラムシを一匹あたり30～50頭小群を用いて接種した。1日後に被害虫を取り除いて、前記薬剤の実施例4に示された乳剤の処方に従い化合物濃度が125ppmになるように水で希釈した薬液を散布した。温度25℃、湿度5

5%の恒湿室内に置き、7日後に虫出数を数え、
餌摂取区との比較から防除率を求めた。結果を第
2表に示した。

第 2 表

化合物番号	7 日 後 防 除 率	
	I 2 5 p p m	
I	100 %	
48	100	
158	100	
218	100	
237	100	
対象化合物A	0	
対象化合物B	100	

対象化合物A:



対象化合物B:



試験例2 ツマグロコバイに対する効力

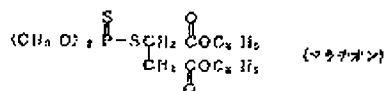
発芽後7日を経過したイネ幼虫を、前記薬剤の
実施例4に示された乳剤の処方に従い、化合物濃
度が125ppmになるように水で希釈した懸液
に30秒間浸漬した。風乾後、処理苗を試験室に
入れ、有機燐剤、カーバメート剤抵抗性系統のツ
マグロコバイ3令幼虫10頭を接種した。ガー
ゼで蓋をして、温度25℃、湿度65%の恒温室
内に置き、5日後に殺虫率を調べた。結果を第3
表に示した。

- 51 -

第 3 表

化合物番号	5 日 後 殺 虫 率	
	I 2 5 p p m	
I	100 %	
48	100	
99	100	
158	100	
218	100	
237	100	
対象化合物C	0	

対象化合物C:



販入: 日本農薬株式会社

代理人: 横山吉英

同: 横山富英

第1頁の続き

⑥Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 07 D 233/84	1 0 5	8412-4C
237/08		6529-4C
237/12		6529-4C
239/26		6529-4C
241/12		6529-4C
241/16		6529-4C
261/08		7624-4C
261/10		7624-4C
263/32		7624-4C
263/34		7624-4C
277/28		7431-4C
277/32		7431-4C
307/52		6971-4C
⑦発 明 者 山 田 富 夫	神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内	
⑦発 明 者 波 多 野 連 平	神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内	
⑦発 明 者 高 草 伸 生	神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内	